

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4515675号  
(P4515675)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>H01B</b> 5/14 (2006.01)	H01B	5/14	A
<b>B32B</b> 7/02 (2006.01)	B32B	7/02	I O 4
<b>C23C</b> 14/08 (2006.01)	C23C	14/08	D

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-286764 (P2001-286764)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成13年9月20日(2001.9.20)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(65) 公開番号	特開2003-100151 (P2003-100151A)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(43) 公開日	平成15年4月4日(2003.4.4)	(72) 発明者	原 寛 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
審査請求日	平成19年8月27日(2007.8.27)	(72) 発明者	田村 優次 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内
		審査官	前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子基板上に透明導電膜が形成されてなる透明導電積層体において、該透明導電膜は示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から550まで走査したときに、最大発熱温度が150以下(但し、150を除く)にあることを特徴とする透明導電積層体。

【請求項2】

透明導電膜は示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から550まで走査したときに、発熱が開始する温度が100以下であることを特徴とする請求項1記載の透明導電積層体。

【請求項3】

透明導電膜は示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から550まで走査したときに、発熱量が10~140J/gの範囲にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の透明導電積層体。

【請求項4】

透明導電膜が、酸化インジウムの80~98重量%に対して、2~20重量%の酸化錫、酸化ガリウム、酸化チタン及び酸化ゲルマニウムからなる群より選ばれてなる1種以上の酸化物を含む請求項1~3のいずれかに記載の透明導電積層体。

【請求項5】

透明導電膜の厚さが10~350nmである請求項1~4のいずれかに記載の透明導電積

層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子基板上に透明導電膜が形成されてなる透明導電積層体に関し、さらに詳しくは、高分子基板の上に非晶領域を持つ透明導電膜を有する透明導電積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種表示素子或いは薄膜太陽電池の電極部には透明導電膜が用いられている。また、そのような透明導電膜を有した透明電極基板には一般にガラスが用いられている。一方、近年の携帯移動端末の急激な小型化・軽量化に伴って、透明電極基板にもさらなる軽量の部材が要求されている。そのため、基板材料としてはガラスに比べてより軽量の透明高分子基板材料が用いられつつある。例えば、携帯電話や情報携帯端末には、透明高分子基板上に透明導電膜が加工された透明導電積層体を用いて作成されたフィルム液晶が使用されている、或いは透明導電積層体を用いて作成されたタッチパネルが入力インターフェイスとして用いられている。

10

【0003】

このような、高分子基板上に透明導電膜を形成されてなる透明導電積層体は、かかるフィルム液晶素子やタッチパネルへの高次加工に際し様々な熱履歴を受ける。特に、タッチパネルについては、ユーザーのペン入力に対して耐久性を付与するために、透明導電膜を結晶化させるような加工が通常実施されている。また、透明導電膜の抵抗値を低減させるためには、該透明導電膜を結晶化させ、それに起因するキャリア濃度の増大が必要不可欠である。

20

【0004】

高分子基板上への透明導電膜の形成においては、高分子基板がガラス基板と異なり形成時に熱的な制約を受けるため、基板温度を低温にせざるを得ないという重大な制約を背負いながらなされているのが現状であり、より高温で形成されてなる透明導電膜に対して比抵抗が高い。また、高分子基板上に形成される透明導電膜は、基板温度の制約により通常非晶質或いは結晶質と非晶質が混在した状態になっている。すなわち、非晶質部分が素子加工工程にて受ける熱履歴によりどのような変化を起こすかは、やってみなければわからないという面が強く、X線回折における結晶質・非晶質という分類以外に非晶質を本質的に分類する方法はない。

30

【0005】

素子加工工程中の熱処理において結晶化が求められる透明導電膜を有する透明導電積層体においては、特に透明導電膜の熱特性として、ある熱履歴に対して定量的に状態の変化量が決まっていることが重要になる。例えば、In-Sn-O系透明導電膜の結晶化温度は、電気抵抗の不可逆な変化が起こる温度をもって、結晶化温度と呼んでいるようである。そして、その温度は160程度であるといわれてきた。しかし、この方法は、抵抗値の観測により間接的に求められているにすぎず、本質的な透明導電膜の熱挙動に立脚したものとは言い難い。そのため、透明導電膜の使用形態が限定されていることも事実であり、繰り返し再現性という工業的に重要な因子を満たし難いこともまた事実である。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、高分子基板上に透明導電膜を形成する際の基板の温度は、ガラス基板上に通常200~300で形成するときとは大きく異なり、熱的に制約されるため、多くの場合室温以下程度から高分子基板の軟化点温度程度の範囲が用いられている。そのような、低温基板上に形成された透明導電膜は通常、非晶質膜或いは非晶質と結晶質が混在した膜となっている。このような状態の透明導電膜は、X線回折のような巨視的構造に関する検討を行っても、所謂ハローと呼ばれる幅の広い回折線を与えるのみ、或いは、結晶由来の回折線とハローの混在したような回折線を与えるのみである。

50

## 【 0 0 0 7 】

このような非晶質或いは非晶質と結晶質が混在した透明導電膜を積層してなる透明導電積層体を用いて、例えばタッチパネルを形成することを鑑みると、透明導電膜の形成に係る種々のプロセスパラメーターを変化させて、タッチパネルの製造過程において適切に結晶化を起こすような透明導電膜を供給するという状況になる。そして、非晶質の状態が主たる状態である当該透明導電膜においては、非晶質自身の結晶化のしやすさという差異に関する知見が極めて重要な製造因子となる。このことを具体的に記述すると、抵抗値に代表される電気的特性が大きく異なる非晶質透明導電膜であったとしても、X線回折の測定では、ほぼ同様のハローを与えるに過ぎず、構造的には全く等価な状態という結果が得られてしまう。そのため、EL素子や液晶パネルを作製する工程やタッチパネルを作製する工程等での透明導電膜の状態の見極めは最終製品の段階に至るまでできないような状況である。

10

## 【 0 0 0 8 】

このような現状を鑑み、本発明の目的は、高分子基板上に透明導電膜が形成されてなる透明導電積層体において、結晶化が容易な透明導電積層体を提供することにある。即ち、ある温度での熱量の供給に対する挙動が明確な透明導電膜を提供することであり、これは非晶質という構造が不確定で、非晶質という以外に分類のできなかつた透明導電膜の状態を、熱力学的な手法により明確に分類しようとするものである。より具体的には、高分子基板の軟化点温度以下の熱処理に際し、比較的低温と考えることができる100～150の温度範囲において、非晶から結晶への構造転移を短時間のうちに容易に起こすような透明導電膜を有する透明導電積層体を提供することにある。

20

## 【 0 0 0 9 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、基板温度が室温程度で形成された透明導電膜について、その熱力学的な特性を示差走査型熱量計によって鋭意検討した結果、透明導電膜の熱力学的な特性が透明導電膜の製造条件によって変化することにより、特に熱処理に伴う結晶化に対して大きな違いを生じていることを見出した。そして、これは以下のようなメカニズムに基づくものであると推定している。

## 【 0 0 1 0 】

透明導電膜を高分子基板上に形成する際には、高分子基板が十分な耐熱性を有さないために、ガラス上に結晶性の良好な透明導電膜を形成するために必要な200以上の温度に加熱することは通常困難である。透明導電膜を高分子基板の軟化点温度以下で形成した場合、その構造は殆どが非晶質あるいは、非晶質と結晶質が混在した状態である。非晶質透明導電膜の構造特性は、代表的な構造解析手法であるX線回折によれば、ハローと呼ばれるブロードな回折線を与えるのみである。よって透明導電膜の製造条件を変調した際の非晶質の状態が同じなのか、異なっているのかはこの手法ではわからない。

30

## 【 0 0 1 1 】

高分子基板上に形成されてなる透明導電膜は、各種素子に加工される際に、高分子基板の軟化点温度を超えない程度の様々な熱履歴を受けることがわかっている。このとき、透明導電膜は受ける熱履歴によって、結晶化を起こしたり起こさなかつたりする。即ち、非晶から結晶への構造相転移が起こることがある。しかし、このような状態の変化を直接的に判断することはできない。そこで、一定温度での熱処理による透明導電膜の抵抗値の変化や、さらには高分子基板の反り量の変化によって、間接的に評価しているのが現状である。これは、非晶質という状態が、まったく同じ状態であるということではなく、その製造条件により異なった状態になっていることを示しており、その違いを解明することこそが、素子加工に際し繰り返し再現性を与える、安定した高分子基板上の透明導電膜と言える。

40

## 【 0 0 1 2 】

ところが、このような現実があるにも関わらず、非晶質透明導電膜の差異について具体的に解析した例は見当たらず、特に透明導電膜の熱力学的な特性の直接的な観測を示差走査型

50

熱量計で実施したという報告は無い。

【0013】

本発明者らは、X線回折法において巨視的な構造特性を調べた場合に、非晶質、或いは非晶質と結晶質の混合体と考えられるような状態の透明導電膜の熱に対する特性を定量的に解析することにより、各種素子形成過程に使用される温度領域において、どのような状態に当該透明導電膜があるかを判断するのに有効である知見を得た、そして特定の条件で測定したときに一定範囲の発熱量及び最大発熱温度を示す透明導電膜が非常に速やかに結晶へ相転移できるものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち本発明は、高分子基板上に透明導電膜が形成されてなる透明導電積層体において、  
 該透明導電膜は示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から550まで  
 走査したときに、最大発熱温度が150以下(但し、150を除く)にあることを特  
 徴とし、当該透明導電膜が示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から5  
 50まで走査したときに、発熱が開始する温度が100以下であることを特徴とし、  
 当該透明導電膜が示差走査型熱量計により毎分20の昇温速度で30から550ま  
 まで走査したときに、発熱量が10~140J/gの範囲であることを特徴としている。また、  
 当該透明導電膜が酸化インジウムを主とし、酸化錫、酸化ガリウム、酸化チタン及び  
 酸化ゲルマニウムからなる群より選ばれる1種以上の酸化物を含むことを特徴とし、当該  
 透明導電膜の厚さが10~350nmであることを特徴とする透明導電積層体である。

【0015】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について順次説明していく。

【0016】

本発明に使用される透明導電積層体は、高分子基板の少なくとも一方の面上に透明導電膜  
 が形成されてなるものである。係る透明導電膜は、酸化インジウムを主とし、酸化錫、酸  
 化ガリウム、酸化チタン及び酸化ゲルマニウムからなる群より選ばれてなる1種以上の酸  
 化物を含むことを特徴としている。より具体的には、酸化インジウムの80~98重量%  
 に対して、2~20重量%の酸化錫、酸化ガリウム、酸化チタン及び酸化ゲルマニウムか  
 らなる群より選ばれてなる1種以上の酸化物を含むものである。特に、素子形成に際して  
 より容易に結晶化を起こすことが必要な場合には、添加されてなる1種以上の酸化物の量  
 を2~7.5重量%にすることが望ましい。また素子形成時の熱処理で、抵抗値を低減させ  
 ることが目的であれば、添加されてなる1種以上の酸化物の量を5~15重量%にする  
 ことが望ましい。このとき、1種以上の酸化物は酸化錫であることが極めて望ましい。

【0017】

本発明に使用される高分子基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチ  
 レン2,6ナフタレートといったポリエステル系高分子、ポリオレフィン系高分子や、ポ  
 リカーボネイト、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート等の単一成分の高分子、あるい  
 は光学的機能または熱力学的機能を付与するために、これらの高分子に第二、第三成分を  
 共重合した、共重合高分子を用いることができる。

【0018】

特に、光学用途にはビスフェノール成分を有する透明性が良好なポリカーボネイトが望ま  
 しい。

【0019】

かかるビスフェノール成分としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)  
 プロパン(ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサ  
 ン(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリ  
 メチルシクロヘキサン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-  
 ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを挙げることができる。

【0020】

これらは2種類以上組み合わせてもよい。即ち係るポリカーボネイトは共重合ポリカーボ

10

20

30

40

50

ネイトでもブレンド体でもよい。

【0021】

さらに、新規機能を発現させるために複数の高分子をブレンドした高分子を用いることもできる。さらには、多層の共押し出し高分子フィルムを用いることもできる。

【0022】

また、高分子基板の厚みは、0.01~0.4mmのものを使用することができるが、0.1~0.2mm程度が液晶等の光学用途としては視認性の観点より望ましい。また、0.01mm程度の高分子基板に形成した後、厚い高分子フィルムに貼り合わせても構わない。

【0023】

さらに高分子基板は光学等方性が優れるものが好ましく、リターデーションが30nm以下、好ましくは15nm以下のものが好適である。

【0024】

本発明の透明導電積層体は高分子基板と、その少なくとも一方の面に形成される透明導電膜との密着性の向上、高分子基板の耐久性の向上或いは、高分子基板のガスバリア能を向上させるために、高分子基板と透明導電膜との間、及び/または高分子基板の電極として用いる透明導電膜が形成されていない面に、少なくとも一層以上からなるコーティング層を有していても構わない。このコーティング層は、無機物または有機物またはそれらの複合材料からなり、その膜厚は好ましくは0.01~20 $\mu$ mである。より望ましくは、10 $\mu$ m程度に抑制されることが望ましい。コーティング層の形成にはコーターを用いた塗布法や、スプレー法、スピコート法、インラインコート法等が用いられることが多いが、この限りではない。また、スパッタ法、蒸着法といった、Physical Vapor Deposition (以下PVD)、Chemical Vapor Deposition (以下CVD)の手法が用いられても構わない。コーティング層としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、UV硬化系樹脂、エポキシ系樹脂等の樹脂成分やこれらとアルミナ、シリカ、マイカ等の無機粒子の混合物が使われても良い。或いは、高分子基板を二層以上の共押し出しによりコーティング層の機能を持たせても構わない。PVD、CVDの手法では、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化物や、窒化珪素、窒化チタン、窒化タンタル等の窒化物、酸化窒化珪素のような酸窒化物、あるいは、弗化マグネシウム、弗化カルシウム等の弗化物を単体あるいは混合したものを形成して用いることができる。このようなコーティング層を有する透明導電積層体は、光学特性としてリターデーションが低く、尚且つ透過率が高いことが望ましい。

【0025】

本発明における、透明導電膜の形成手法は、例えば、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、パルスレーザーデポジション法、これらを複合した形成法等を用いることができるが、大面積に対して均一な膜厚の透明導電膜を形成するという工業生産性に着目すると、DCマグネトロンスパッタリング法が望ましい。

【0026】

スパッタリングに用いるターゲットは酸化インジウムを主成分とする焼結ターゲットを用いることが望ましいが、金属Inを主成分とする合金ターゲットを用いて、反応性スパッタ等の手法を用いても構わない。

【0027】

本発明の透明導電積層体を熱処理する場合には、通常大気下を想定しているが、素子形成工程において減圧と呼ばれる程度、或いは真空と呼ばれる程度の大気が存在しない状態、または、Arガスや窒素ガスといった不活性ガス下でも構わない。これは、工業的に形成でき得る真空や不活性ガス下では、結晶化に対して十分な酸素が、酸素ガス、または水分という形で存在しているからである。

【0028】

本発明では、酸化物焼結ターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタリング法により上記透明導電膜を製膜する場合は、該透明導電膜を製膜する真空槽中の圧力を一旦 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa以下とし、次いで不活性ガス及び酸素を導入する製造方法にて形成することができる。透明導電膜を製膜する真空槽中の圧力は一旦 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa以下にすることが、真空槽中に残留し、且つ透明導電膜の特性に影響を与えることが懸念される分子種の影響を低減できるので望ましい。より望ましくは、 $5 \times 10^{-5}$  Pa以下、さらに望ましくは $2 \times 10^{-5}$  Pa以下である。

#### 【0029】

次いで導入される不活性ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xeを用いることができ、原子量の大きな不活性ガスほど形成される膜へのダメージが少なく表面平坦性が向上すると言われている。しかし、コスト面から考えてArが望ましい。この不活性ガスには膜中に取り込まれる酸素濃度を調整するために、分圧に換算して $1.3 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-2}$  Pa台の酸素を添加しても構わない。さらに、酸素の他に $O_3$ 、 $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $NH_3$ 等を目的に応じて用いることができる。

10

#### 【0030】

また、本発明では、透明導電膜を製膜する真空槽中の水の分圧を $1.3 \times 10^{-4}$  Pa以下とし、次いで不活性ガス及び酸素を導入する製造方法にて形成することができる。水の分圧は、より望ましくは、 $4 \times 10^{-5}$  Pa以下、さらに望ましくは $2 \times 10^{-5}$  Pa以下に水分圧を制御することができる。また、非晶質の状態を変化させるために、一旦上述したように真空槽の水の量を低減した後に、意図的に水を $1.3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$  Paの範囲で導入しても構わない。この調整は、真空槽の背圧を制御することによっても達成することができる。

20

#### 【0031】

本発明における水分圧を決定するときには、差動排気型のインプロセスモニターを用いても良い。またはダイナミックレンジが広く、 $0.1$  Pa台の圧力下においても計測が可能な四重極質量分析計を用いても良い。また、一般的に、 $1.3 \times 10^{-5}$  Pa程度の真空度においては、その圧力を形成しているのは水である。よって、真空計によって計測された値をそのまま水分圧と考えても構わない。

#### 【0032】

本発明においては、高分子基板を用いるため、基板温度を当該高分子基板の軟化点温度より上昇させることはできない。よって、透明導電膜を形成するためには、高分子基板の温度は室温程度から軟化点温度以下とする必要がある。代表的な高分子基板であるポリエチレンテレフタレートの場合、特別な処理を行わないときは基板温度を $80$  以下の温度に保ったまま導電膜を形成することが望ましい。より望ましくは室温程度或いは室温以下の温度である。

30

#### 【0033】

透明導電膜の膜厚は、用途によって決定される。しかし、可撓性が悪化するため、 $350$  nmを越える透明導電膜を有することは望ましくない。また、 $10$  nm未満の膜厚では、不連続な膜となってしまうことが懸念され、透明導電膜としての機能のうち特に導電性が著しく悪化する。本発明における透明導電膜の膜厚は用途に応じて $10$  nmから $350$  nmの範囲の膜厚とすることが望ましい。例えば、タッチパネル用の場合には $10$  nmから $30$  nmの範囲の膜厚が望ましい、液晶表示素子用の場合には、 $30$  nmから $330$  nmの範囲の膜厚が望ましい。

40

#### 【0034】

本発明における、透明導電膜の熱特性は、TA instruments社製DSC2920 Modulated DSCを用いて解析した。熱特性の計測は $30 \sim 550$  の範囲を毎分 $20$  の昇温速度で測定した。また、試料はアルミニウムのパンに入れて測定した。この際、試料の重量は $2 \sim 20$  mgとし、マイクロ天秤にて $1 \mu$  gのオーダーまで計測した。また、測定時のリファレンスには空のアルミニウムパンを用いた。DSC2920 Modulated DSCは熱流速型の測定装置であるため、窒素ガスを $50$  cc毎分

50

セル内に流した。

【0035】

この測定では、透明導電膜は、高分子基板から分離し採取を行う。その方法としては、例えば鋭利な刃物で、注意深く削り落とす方法や、化学的な処理をする方法が挙げられる。化学的な処理方法としては、クロロホルム、メチレンクロライド、オルソクロロフェノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、トリフルオロ酢酸等の溶媒に高分子基板を溶解させ、次いでガラスフィルターで不溶物として残る透明導電膜を濾過し試料として利用する方法である。試料の採取に当たっては、溶媒に不溶の成分を目の粗いフィルターで濾過し、透明導電膜のみを別のガラスフィルターで濾過するといった手法が適切である。

【0036】

このように採取した透明導電膜からは例えば図1に示すような示差走査型熱量計のプロファイルが計測される。TA Instruments社製DSC2920Modulated DSCにおいては、試料から発熱が起こる場合に、熱量が図1における縦軸Heat Flowの増大としてプロットされるようになっている。本発明で、発熱が開始する温度と呼んでいる位置は、矢印1で示すように、まさに発熱が開始される温度として定義している。また、本発明において、最大発熱温度と呼んでいる温度は、図1に矢印2で示したような、発熱量が極大を迎え、その後発熱量が減少する、所謂ピーク形状のプロファイルにおいて発熱量が最も大きい温度のこととして定義している。さらに、発熱量とは、発熱が開始する温度から300の範囲におけるこのようなピーク状のプロファイルの面積として求めることができ、その単位はJ/gである。より具体的には、図1に示すように、80から300の範囲にベースライン11を引き、DSCプロファイルと作図した直線によって囲まれてなる面積をもって発熱量とした。

【0037】

本発明における透明導電膜は、示差走査型熱量計による温度走査に対して明確な発熱が起こっており、その発熱の始まりは、例えば図1においては、80付近に現れている。このような透明導電膜は、各種素子加工における熱履歴による熱処理において、容易に非晶から結晶への構造転移を起こすものであり、例えば、図1の挙動を示す透明導電膜を有する透明導電積層体は、加熱処理することにより非晶質或いは非晶質と結晶質が混在した状態から結晶質に相転移するので、筆記耐久性が向上したタッチパネル用として好適である。また、透明導電膜の抵抗値を低減させることを、素子加工を通じて行う場合には、キャリア濃度を増大させるために透明導電膜が容易に結晶化することが望ましい。容易に結晶化する透明導電膜は、かかるDSCチャートにおいて、好ましくは100以下から、より好ましくは80以下から発熱を起こすような透明導電膜である。このとき透明導電膜の最大発熱温度は150以下、より好ましくは140以下であるような透明導電膜であると、高々130程度の温度であっても、非晶質の透明導電膜を短時間のうちに十分に結晶化させることができる。

【0038】

発熱量は最大発熱温度と同様に透明導電膜の形成条件に依存し、10~140J/gの発熱量の透明導電膜が結晶化を速やかに実行させるためには望ましい。より望ましくは、10~100J/gさらに望ましくは、10~50J/gの発熱量を有する非晶質及び非晶質と結晶質の混合体である。

【0039】

また、本発明とは、直接的な関係を持たないものの、DSCチャートには300~400の範囲に発熱の極大が観測されている。これは、Inが完全な酸化物になるときの結晶相転移に由来する。また、300~400という温度は、一般にガラス基板上に形成されてなる透明導電膜を熱処理するとき用いられている温度であり、ガラス基板上に形成されてなる透明導電膜を完全に結晶への相転移させるためには、300~400の温度が必要であることを示唆している。

【0040】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下に実施例を示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0041】

[実施例1]

真空槽の背圧を  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa とし、反応ガスとして酸素を導入し、さらに不活性ガスとして、Ar を導入し、全圧を 0.4 Pa とした。四重極質量分析計にて測定した、不活性ガスを導入する前の水分圧は電離真空計にて読み取った真空槽の背圧と同じであった。酸素分圧は  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa であった。

【0042】

酸化錫を5重量%含むIn-Sn-Oからなる焼結ターゲットを用いて、 $1\text{ W/cm}^2$ の電力密度でDCマグネトロンスパッタリング法により、基板温度5 の0.1mmのポリカーボネイト基板上へ、330nmの膜厚の透明導電膜を形成し透明導電積層体を製造した。

10

【0043】

次いで、該透明導電積層体の一部をメチレンクロライドに浸漬しポリカーボネイト基板を溶解させ、残った透明導電膜をガラスフィルターにて濾過し採取した。

【0044】

この透明導電膜の熱特性を示差走査型熱量計で30~550 の範囲を毎分20 の昇温速度で測定したところ、図1に示すように発熱が80 から始まった。また、最大発熱温度は130 であった。そして、発熱量は18 J/g であった。

【0045】

上記透明導電積層体を130 の熱処理したところ、透明導電膜は1時間以内に結晶化した。

20

【0046】

[比較例1]

真空槽の背圧を  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa とし、反応ガスとして酸素を導入せず、不活性ガスとしてArを導入し、全圧を0.4 Pa とした。四重極質量分析計にて測定した、不活性ガスを導入する前の水分圧は電離真空計にて読み取った真空槽の背圧と同じであった。

【0047】

酸化錫を5重量%含むIn-Sn-Oからなる焼結ターゲットを用い、 $1\text{ W/cm}^2$ の電力密度でDCマグネトロンスパッタリング法により、基板温度5 の0.1mmのポリカーボネイト基板上へ、330nmの膜厚の透明導電膜を形成し透明導電積層体を製造した。

30

【0048】

次いで該透明導電積層体の一部をメチレンクロライドに浸漬しポリカーボネイト基板を溶解させ、残った透明導電膜をガラスフィルターにて濾過し採取した。

【0049】

この透明導電膜の熱特性を示差走査型熱量計で30~550 の範囲を毎分20 の昇温速度で測定したところ、発熱が80 から始まった。しかし、最大発熱温度は230 となっていた。また、発熱量は36 J/g であった。

【0050】

上記透明導電積層体を、130 の熱処理をしたところ、透明導電膜は結晶化するものの、結晶化にかかる時間が実施例の膜に比較して、非常に長くなっていた。

40

【0051】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低温プロセスにて形成した非晶質、或いは、非晶質と結晶質が混在した透明導電膜を有する透明導電積層体において、構造特性を区別できなかった透明導電膜を高分子基板の軟化点温度を超えない範囲での熱処理に対し短時間で速やかに結晶化できる。例えばポリカーボネイト基板上に酸化インジウムから主としてなる透明導電膜を形成した場合、100 から150 程度の温度による短時間の熱処理により容易に結晶化することができる。

50

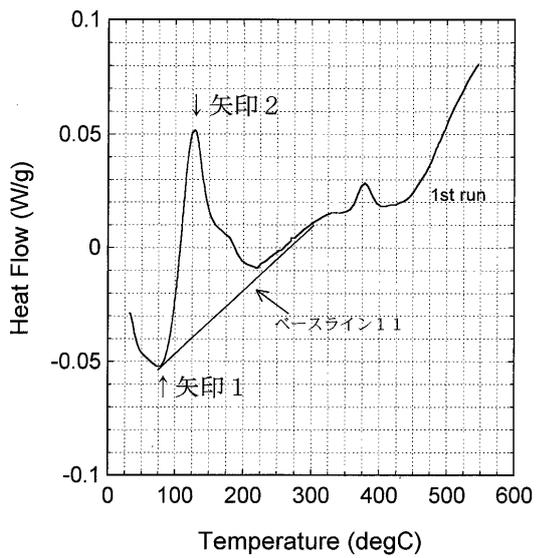
## 【 0 0 5 2 】

また、本発明における熱特性を利用することにより結晶化の可否を予知することが可能となる。さらに、タッチパネルや液晶表示素子、有機EL素子等の各種表示素子加工プロセスや太陽電池加工プロセスにて発生しがちな、熱特性に起因した欠陥を起こし難い透明導電膜を有する透明導電積層体を与えることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の実施例 1 にて観測された D S C 曲線の測定図である。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-100152(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14

B32B 7/02

C23C 14/08